

**Ueber Ammoniakoxydation
Ueber ein flüchtiges Bromamin**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

GEORG RECHNITZ

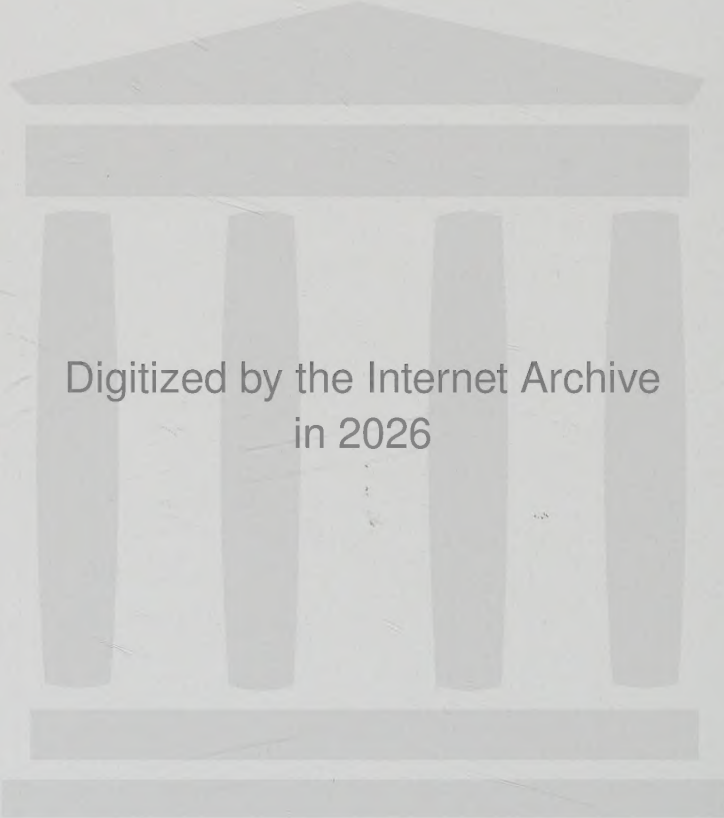
AUS BAD TATZMANNSDORF, OEST.

BEGUTACHTET

VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

BRUNNER & BODMER ZÜRICH

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507223_0113

**Ueber Ammoniakoxydation
Ueber ein flüchtiges Bromamin**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

GEORG RECHNITZ

AUS BAD TATZMANNSDORF, OEST.

BEGUTACHTET

VON HERRN PROF. DR. KLAUS CLUSIUS

BRUNNER & BODMER ZÜRICH

1953



INHALTSVERZEICHNIS

A. ÜBER AMMONIAKOXYDATION

Einleitung

I. Arbeitsweise und Apparatur

II. Versuchsergebnisse

III. Vorläufige Zusammenfassung und Diskussion
der bisherigen Versuchsergebnisse

IV. Einfluss des BrO_2 auf die N_2O -Bildung

V. Isolierung eines Zwischenproduktes

B. ÜBER EIN FLÜCHTIGES BROMAMIN

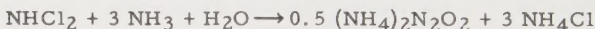
1. Isolierung von Natriumhyponitrit

2. Gewinnung und Eigenschaften des roten Körpers

A. ÜBER AMMONIAKOXYDATION

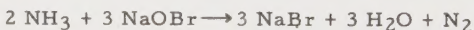
EINLEITUNG

In der Arbeit: "Monochloramin und Hydrazin" erwähnt M. BODENSTEIN bei dem Umsatz von Monochloramin mit Ammoniak eine Nebenreaktion, die - nach vorangegangener Umlagerung des Monochloramin zu Dichloramin - durch Verseifung von Dichloramin entsprechend der Brutto-reaktion:



zu Ammoniumhyponitrit führt, das sich zum Teil gleich wieder zu Distickstoffmonoxyd zersetzt. BODENSTEIN sieht diese Erwartung nach Analyse der Gase nicht einwandfrei bestätigt (1).

Kürzlich wurde nun gefunden, dass bei der Umsetzung eines Ammoniumsalzes mit alkalischer Hypobromitlösung, die vorzugsweise nach der Bruttoleichung:

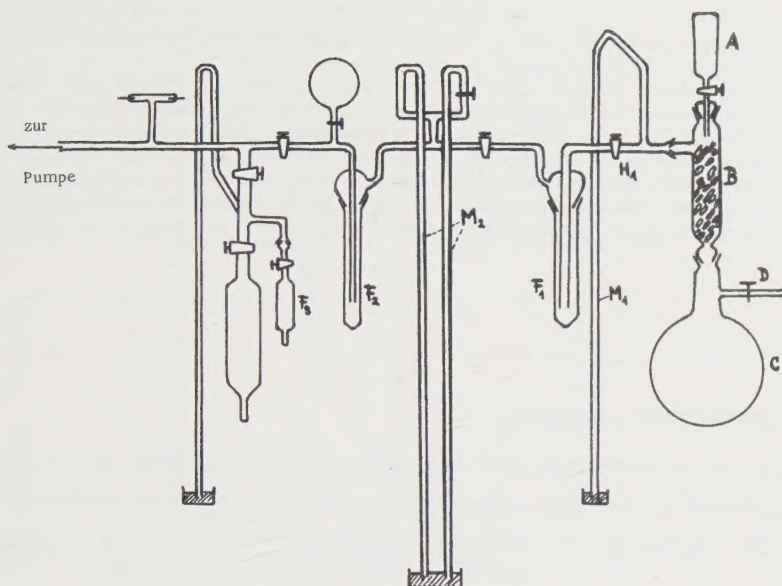


abläuft, ein Bruchteil der dabei entstehenden Gase durch flüssige Luft kondensierbar ist. Dieses Nebenprodukt, dessen Entstehung bis dahin unbemerkt geblieben war, besteht aus Distickstoffoxyd (2).

Es sei hier gleich bemerkt, dass die N_2O -Menge einige Prozent des Gesamtstickstoffs ausmacht. Offensichtlich hängt mit ihrer Bildung die alte Beobachtung zusammen, dass bei der gasanalytischen Ammoniakbestimmung durch den erwähnten Umsatz die entwickelte Gasmenge stets um einige Prozent zu klein ist, wenn die Lösung nicht ausgekocht wird. Der Fehlbetrag erklärt sich aus der grossen Löslichkeit des Distickstoffoxyds; es wird ihm gewöhnlich durch eine empirische Eichung Rechnung getragen (3).

I. ARBEITSWEISE UND APPARATUR

Das Ammoniumsalz, fest oder in wässriger Lösung, ist im Kolben C vorgelegt. Die Hypobromitlösung wird durch den Trichter A eingetropft und fliesst an den Raschigringen hinunter in inniger Berührung mit den aufsteigenden Reaktionsgasen. Dabei wird jener Anteil des Ammoniaks oxydiert, welcher durch das Alkali der Hypobromitlauge in Freiheit gesetzt, unzersetzt aus dem Kolben C entweicht. Durch D wird für einige Reaktionen Stickstoff eingeführt und als Trägergas verwendet.



Ist die Reaktion im Vacuum angesetzt, so bleibt der Hahn H_1 solange geschlossen, bis der Druck der Reaktionsgase den Aussendruck erreicht. Dann wird die Hypobromitzufuhr unterbrochen und H_1 geöffnet. Ist der Druckausgleich mit den vorher gleichfalls auf Hochvacuum gepumpten Kühlfallen F_1 und F_2 hergestellt, so wird H_1 geschlossen und die Oxydation fortgesetzt. Diese Methode bezweckt, die Oxydation ohne Störung des Gleichgewichtes ablaufen zu lassen.

Die Falle F_1 taucht in ein Kältebad aus Alkohol-Kohlensäure von -80°C . und befreit das Gasgemisch vom Wasserdampf, während N_2O bei dieser Temperatur einen Sättigungsdruck von 1.7 Atm. hat und hier ungehindert passieren kann. Es wird in F_2 mit flüssiger Luft kondensiert und gesammelt. Der übrig bleibende Stickstoff wird mit der Pumpe entfernt. Dabei tritt, wie ein Versuch ergab, auch bei stundenlangem Abpumpen kein N_2O -Verlust in der Kühlfalle auf, da sein Sättigungsdruck bei -190°C etwa $4.6 \cdot 10^{-6} \text{ mm. Hg}$. beträgt. Nach Beendigung der Oxydation lässt sich die Menge des dabei entstandenen und isolierten N_2O aus p , V und T berechnen. Der Druck wird am Manometer M_2 abgelesen. Der rechte Teil zeigt den jeweiligen Barometerdruck, die Differenz gegen den linken Teil den nach Auftauen des N_2O herrschenden Gasdruck bei Zimmertemperatur. Der Rauminhalt aller Abschnitte der Anordnung ist volumenometrisch ausgemessen.

Die Pipette F₃ kann von einem Normalschliff abgenommen werden, um die Gase aufzubewahren und in das Gaswaagenzimmer zur Bestimmung der Molgewichte zu bringen.

Für die Darstellung der Natriumhypobromitlösung wird 80 gr. NaOH in Wasser gelöst, auf 1000 ccm aufgefüllt und nach dem Abkühlen 25 ccm Brom (Dichte bei 0 C: 3.19) in feinem Strahl zugegeben. Die NaOH-Lösung wird gut gerührt und dafür Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 5 C steigt. (4) Diese Lösung ist an Alkali 1 normal, an Hypobromit 0.5 normal und wird, wo nicht etwas anderes angegeben ist, für alle Oxydationen verwendet. Man benötigt davon nach TREADWELL (3) 500 ccm um 1 gr. NH₃ zu oxydieren.

II. VERSUCHSERGEBNISSE

a) Reproduzierbarkeit der N₂O-Ausbeute unter verschiedenen Bedingungen

Tabelle 1: Oxydation von Ammoniumsalzen mit Natriumhypobromit

No	Verbindung	Menge in Mol	Dauer der Oxydation	Atmosphäre in der App.	% N ₂ O
1	NH ₄ Cl	0.047		Luft	1.2
2	"	0.093		"	1.4
7	"	0.18		Stickstoff	2.2
9	"	0.10		"	1.6
10	"	0.10	70 Min.	"	2.1
17	"	0.10	75 "	Vacuum	1.8
14	"	0.10	75 "	"	1.4
15	"	0.10	75 "	"	1.3
13	"	0.10	120 "	Stickstoff	2.2
16	"	0.10	120 "	Vacuum	1.9
3	NH ₄ Br	0.08		"	1.3
4	NH ₄ NO ₃	0.08		"	1.4
6	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.08		"	1.9
11	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0.08		"	1.8
12	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	0.05		"	2.4

Die letzte Spalte zeigt an, welcher Prozentsatz der Stickstoffeinwaage (in Mol) zu N₂O oxydiert wird, wobei ein Mol N₂O 2 Molen NH₄Cl entspricht. Die N₂O-Ausbeute zeigt sich von den Bedingungen, wie sie Tabelle 1 anführt, unabhängig. Ihre Ergebnisse sind jedoch, dies zeigen die nächsten Versuche, zu tief. Um der abreagierten Lösung das gesamte N₂O zu entziehen, muss sie wiederholt im Vacuum ausgekocht werden. Die aufgeführten Versuche wurden bei Zimmertemperatur angesetzt; nach kurzer Zeit stellte sich die Reaktionstemperatur, die hier zwischen 35 - 40 C liegt, ein.

b) Die Temperaturabhängigkeit der N_2O -Ausbeute

In dieser Versuchsreihe werden jeweils 0.1 Mol NH_4Cl bei verschiedenen Temperaturen oxydiert. Die Konstanthaltung der Temperatur wird erreicht durch ein Wasserbad, in das der Reaktionskolben C (Abb. 1) taucht und durch Regulation des Hypobromitzuflusses, wobei das in C angebrachte Thermometer eine Kontrolle gestattet. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung auf 50 C erwärmt und im Vacuum ausgekocht, um das gelöste N_2O freizumachen und zu sammeln. Oxydationsmittel ist für 20 - 24 NaOBr, bei 25 und 26 NaOCl, die von gleicher Konzentration ist, wie Natriumhypobromit.

Tabelle 2: Oxydation von 0.1 Mol NH_4Cl bei verschiedenen Temperaturen

No	Oxydationsmittel	Reaktions-T.	% N_2O
20	NaOBr	0 C	2.00
21	"	10 C	3.00
22	"	20 C	3.08
23	"	30 C	3.16
24	"	46 C	3.50
25	NaOCl	0 C	0.3
26	"	45 C	6.0

Wie ersichtlich, hat die Reaktionstemperatur einen kleinen, aber deutlichen Einfluss auf die Nebenreaktion. Ausgeprägter wird der Temperaturgang bei Verwendung von Natriumhypochlorit als Oxydationsmittel.

c) Der Einfluss verschiedener Zusätze

Tabelle 3: Oxydation von NH_4Cl , vermennt mit der zugesetzten Verbindung, mit Hypobromitlösung.

No	Menge NH_4Cl	Zugesetzte Verb.	Menge	% $N_2O^{1)}$	% $N_2O^{2)}$
27	0.1 Mol	$NaNO_3$	0.02 Mol	3.16	
30	0.1 "	NaN_3	0.01 Mol	3.08	
47	0.1 "	$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	0.10 Mol	2.86	
27a	0.1 "	$HgNO_3$	0.01 Mol	2.42	
33	0.1 "	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.01 Mol	6.50	
34	0.1 "	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01 Mol	4.95	
35	0.1 "	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.01 Mol	4.50	
28	0.1 "	$NaNO_2$	0.02 Mol	8.70	43.5
28a	0.1 "	"	0.04 Mol	12.50	31.0
32	0.02 "	"	0.02 Mol	13.70	13.7
36	0.10 "	"	0.10 Mol	13.70	13.7

1) auf NH_4Cl bezogen

2) auf Nitrit bezogen

Die nächste Versuchsreihe, deren Ergebnisse in der Tabelle 4 zusammengefasst sind, prüft den Einfluss einer wässrigen Jod- oder Kaliumjodlösung auf den Verlauf unserer Oxydation. Die letzte, "Test"-kolonne gibt den N_2O -Wert der betreffenden Oxydation an, welcher ohne Jodzusatz erhalten wird. Die "Test"-Oxydation folgt zeitlich unmittelbar der zu prüfenden.

Tabelle 4: Oxydation von 0.05 Molen NH_4Cl mit NaOCl - und NaOBr -Lösung unter Zusatz einer wässrigen Jod-, resp. KJ-Lösung

A. Oxydation mit NaOCl , Zusatz der gesättigten Jodlösung zum NH_4Cl .

No	ccm Jodlösung	% N_2O	Test
65	25 ccm	0.2	1.0; 1.2
66	35 ccm	0.14	

B. Oxydation mit NaOCl , Zusatz gesättigter Jodlösung zum NaOCl .

69	25 ccm	0.77	0.76; 0.70
----	--------	------	------------

C. Oxydation mit NaOCl , Zusatz von 0.02 Molen KJ zum NH_4Cl .

70	0.02 Mole KJ	0.14	0.76; 0.70
----	--------------	------	------------

D. Oxydation von 0.05 Molen NH_4Cl + 0.05 Molen NaNO_2 + Jodlösung mit NaOCl .

53b	14 ccm	2.1	0.70; 0.73; 0.75
54	25 ccm	0.6	

E. Oxydation von 0.05 Molen NH_4Cl + 0.05 Molen NaNO_2 mit NaOCl . Jodzusatz im NaOCl .

56	25 ccm	1.3	0.70; 0.73
57	25 ccm	1.6	
58	25 ccm	1.2	

F. Oxydation von 0.05 Molen NH_4Cl mit NaOBr . KJ-Zusatz zum NH_4Cl .

73	0.02 Mole	1.73	0.72; 0.92
----	-----------	------	------------

Ein Vergleich der Reaktionsbedingungen und der Ergebnisse in der Tabelle 4 führt zu keinen verwertbaren Resultaten. Im Gegenteil liegt die Vermutung nahe, dass die Reaktionsgefäße durch das Jod "vergiftet" wurden. Somit sind auch die Testwerte für eine Gegenüberstellung unbrauchbar. Das geht auch daraus hervor, dass bei früheren analogen Oxydationen (Tab. 2) reproduzierbar höhere N_2O -Werte erhalten wurden. Zur Kontrolle wurde die Reaktion No. 36 (Tab. 3) unter den gleichen Bedingungen, wie sie dort vorlagen wiederholt und ergab statt der früheren 13.5 % diesmal nur noch 3.8 % N_2O .

d) Oxydation von dem Ammoniak verwandten Verbindungen

Vergleichsweise werden auch Hydrazin, Hydroxylamin und Harnstoff mit Natriumhypobromit oxydiert. Die erhaltenen Werte gibt die Tabelle 5.

Tabelle 5.

No	Verbindung	Menge	% N_2O
5	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	0.01 Mol	0.12
24	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	0.01 Mol	62.5
37	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.01 Mol	0.53

III. VORLÄUFIGE ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER BISHERIGEN VERSUCHSRESULTATE

Bis jetzt stehen folgende Punkte fest:

- 1) Unabhängigkeit der N_2O -Ausbeute vom Anion des Ammoniumsalzes.
- 2) Leichte Erhöhung der N_2O -Menge mit der Temperatur.
- 3) Deutlicher Einfluss von Nitrit.
- 4) N_2O -Bildung aus Hydroxylamin und verschiedenen Oxydationsmitteln (ist an sich bekannt)

Als Zwischenkörper bekannter Art, die N_2O liefern, sind denkbar:

- a) Ammoniumnitrat
- b) Hydroxylaminnitrit
- c) untersalpetrige Säure und Hyponitrite, ev. Nitramid
- d) Hydrazinnitrit
- e) Ausserdem entsteht N_2O aus der Umsetzung von Aziden mit Nitriten, jedoch nur in saurer Lösung, fällt also für uns ausser Betracht.
- f) Bei der elektrolytischen Oxydation von NH_3 wird NH_2OH und NOH als Zwischenprodukt angegeben (4)
- g) Schliesslich muss auch noch die in der Einleitung gestreifte N_2O -Bildung aus Monochloramin in Betracht gezogen werden.

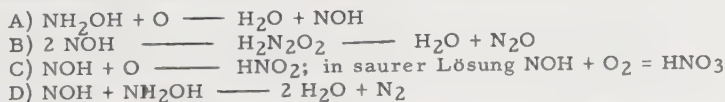
a) Die Bildung aus Ammoniumnitrat

In der Reaktionslösung nach der Oxydation von NH_3 mit Hypobromit oder Hypochlorit ist stets Nitrit nachweisbar. Wir können darum annehmen, dass es sich hier auch während der Reaktion vorfindet und vom Natriumhypobromit teilweise zu Nitrat oxydiert wird. Dieses setzt sich mit dem Ammoniumion über NH_4NO_3 zu $N_2O + 2 H_2O$ um. Gegen diese Möglichkeit spricht aber die Reaktionstemperatur, die hier zwischen 35 - 40 C liegt und für den NH_4NO_3 -Zerfall zu niedrig ist. Auch die Annahme, der Zerfall könnte katalysiert sein, fällt ausser Betracht, andernfalls hätte bei No. 27 infolge des Nitrat-zusatzes viel mehr N_2O entstehen müssen.

b) Die Bildung aus Hydroxylamin und Hydroxylaminnitrit

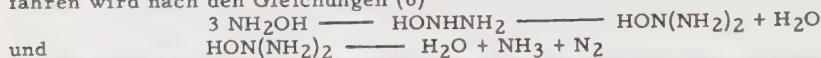
Für den Fall, dass unter den von uns eingehaltenen Oxydationsbedingungen Hydroxylamin in geringer Menge als Zwischenprodukt auftritt, stehen ihm zwei Wege offen, die zur N_2O -Bildung führen.

1) Hydroxylamin wird vom Hypobromit weiteroxydiert, wobei N_2O (No. 24) und Stickstoff entstehen. Das Schema der Hydroxylaminoxidation ist (5):



Hohe Wasserstoffionenkonzentration begünstigt Reaktion A während die Reaktion D erst mit zunehmender Alkalität der Lösung in Erscheinung tritt, wenn die Reaktion A verlangsamt ist. Die N_2O -Ausbeute hängt hier von der relativen Hypobromitkonzentration ab und wird auch durch die Alkalikonzentration beeinflusst. Denn bei der von uns gepflegten Versuchsanordnung und in An-

betracht der Hypobromit- und Alkalikonzentration unserer Lösung, wird der folgende Verlauf wahrscheinlich sein: Zu Beginn der Oxydation wird das in die Ammoniumsalzlösung eintretende Natriumhypobromit eine grosse NH_4 -ionenkonzentration antreffen und verhältnismässig viel weniger Hydroxylamin. Im weiteren Verlauf wird, da die Alkalikonzentration rascher wächst, als die des Hypobromits, nur ein kleiner Prozentsatz des vorhandenen Hydroxylamins weiteroxydiert, während der grössere Teil seine alkalische Umwandlung erfahren wird nach den Gleichungen (6)



Das ergibt, wie es ja tatsächlich der Fall ist, bis auf einen kleinen Bruchteil wieder nur Stickstoff. (Das zurückgebildete Ammoniak verbraucht zusätzlich Hypobromit und trägt damit gleichfalls zur Erklärung des Umstandes bei, dass die Ammoniakoxydation das 3.5-fache der theoretisch erforderlichen Menge an Natriumhypobromit benötigt). Für den Anteil der N_2O -Ausbeute, der durch unmittelbare Oxydation aus Hydroxylamin entsteht, wäre ein eventueller Nitritzusatz ohne Einfluss.

2) Die zweite Möglichkeit des Hydroxylamins zur Bildung von N_2O verläuft über die Reaktion mit dem gleichfalls als Oxydationsprodukt vorliegenden Nitrit zu Hydroxylammoniumnitrit, welches sich auch in einer verdünnten Lösung und langsam bereits in der Kälte zu $\text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ zersetzt. Hier ist das vorliegende Angebot an Nitrit für die Ausbeute entscheidend und diese wird, wenn man zu Beginn Nitrit zusetzt, sehr viel höher sein.

Indessen handelt es sich bei diesen zwei besprochenen Möglichkeiten nicht um Alternativen, da in unseren Reaktionen die Bedingungen für beide Möglichkeiten vorliegen und wir müssen aus den erhaltenen Versuchsergebnissen, insbesondere aus No. 32 und 36 den Schluss ziehen, dass Hydroxylamin eines der Primärprodukte bei der Oxydation sein kann.

Ändert man hingegen die Versuchsanordnung dahin ab, dass nunmehr das Natriumhypobromit im Kolben C (Abb. 1) vorgelegt ist und eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes durch den Trichter A zugeführt wird, so werden die wirksamen Konzentrationen gegenüber den im letzten Abschnitt besprochenen gerade entgegengesetzt, indem unser hypothetisches Hydroxylamin als erstes Oxydationsprodukt des NH_3 eine sehr grosse Hypobromitkonzentration vorfindet und daher sofort zu N_2O weiteroxydiert wird. Die Folgerung daraus ist die: Ist NH_2OH eines der intermediären Zwischenprodukte bei der Ammoniakoxydation mit Hypobromit, so muss - falls unsere eben gemachten Annahmen der Wirklichkeit entsprechen - die zweite Anordnung eine bedeutend erhöhte N_2O -Ausbeute ergeben. Steht ausserdem genügend Nitrit durch Zusatz zur Verfügung, so sollte wieder diese zweite Anordnung gegenüber der ursprünglichen, analogen, die grösseren N_2O -Mengen erbringen.

Um die Frage der Hydroxylaminbildung hier abzuschliessen, seien einige Resultate aus Oxydationen, die erst später angesetzt und noch nicht beschrieben wurden, mitgeteilt:

Tabelle 6: Oxydation von 0.1 Mol NH_4 -Salz mit Natriumhypobromit

No	Verbindung	Menge in Mol	Zusatz,	Anordnung	% N_2O
39	NH_4NO_3	0.1	-	1. Anordnung	3.18
38	NH_4NO_3	0.1	-	2. Anordnung	3.20
79	NH_4Cl	0.05	-	2. Anordnung	1.69
80	NH_4Cl	0.05	0.1 NaNO_2	2. Anordnung	15.75*)

*) bezogen auf NH_4Cl

Da in No. 80 das Verhältnis $\text{NO}_2 : \text{NH}_4$ wie 4 : 1, also viermal grösser war, als der Vergleichsreaktion 36, wird wohl darin die Ursache der erhöhten Ausbeute liegen. Das übereinstimmende Ergebnis von No. 38 gegen 39, sowie das Resultat aus 79, welches sogar niedriger liegt, als irgend ein Vergleichsresultat, etwa aus No. 23 veranlassen uns, unsere Annahme vom Hydroxylamin als Zwischenprodukt und Ursache der N_2O -Bildung fallen zu lassen.

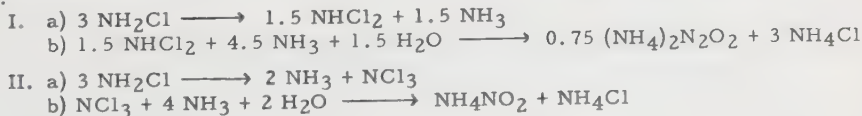
c) Die N_2O -Bildung aus untersalpetriger Säure und Hyponitrit, ev. Nitramid

Von den auf Seite 8 angeführten Möglichkeiten kommen die Punkte d), e) und f) hier nicht in Betracht, während Punkt g) im Zusammenhang mit diesem Abschnitt behandelt wird, weil nach BODENSTEIN (1) Monochloramin Voraussetzung ist, für die Bildung von Hyponitrit und N_2O und ein von RASCHIG (7) nachgewiesenes primäres Oxydationsprodukt der NH_3 -Oxydation darstellt, wenn Natriumhypochlorit statt Hypobromit verwendet wird. Hypobromit jedoch zersetzt eine verdünnte oder gesättigte NH_4 -Salzlösung fast augenblicklich und NH_2Br ist nicht nachzuweisen. Es erschien uns gleichwohl erfolversprechend, es als Zwischenprodukt anzunehmen und die Ergebnisse seiner Umsetzung mit Nitrit zu prüfen. NH_2Br wird nach MOLDENHAUER und BURGER (8) am besten in einer wasserfreien ätherischen Bromlösung durch Einleiten von NH_3 -Gas dargestellt, wobei es quantitativ entsteht. Es ist aus einer wässrigen Ammoniaklösung, die mit HN_4Cl gesättigt wurde, und Bromwasser erhältlich. Da es bei der Hypobromitoxydation nicht isolierbar, seine wässrige Lösung wegen der leichten Zersetzlichkeit nur unsicher zu handhaben ist, wurden die ersten Versuche mit NH_2Cl angesetzt. Die Darstellung des Monochloramins erfolgte nach MARCKWALD und WILLE (9)

Tabelle 7: Umsetzung von 0.1 Mol NaNO_2 mit wässriger NH_2Cl -Lg.

No	Milli-Mole NH_2Cl	Milli-Mole N_2O	% N_2O
49	6.0	0.38	6.5
52	39.0	14.4	37.0

Auch bei diesen zwei Versuchen wird die eingangs beschriebene Apparatur ohne Raschigringe verwendet, NaNO_2 ist vorgelegt, die Chloraminlösung wird durch den Trichter zugeführt. Sie zersetzte sich, teilweise schon an der Glaswand, was man deutlich an der Blasenentwicklung sehen kann. Im Zeitpunkt der Umsetzung ist ihre Konzentration kleiner als in Tabelle 8 angegeben, sodass die N_2O -Werte, die sich auf die titrierten NH_2Cl -Werte beziehen, in Wirklichkeit höher sind. BODENSTEIN (1) fand bei seinen Untersuchungen über Monochloramin und Hydrazin eine N_2 -Differenz, indem er in zwei parallelen Versuchsreihen das eine Mal die momentane NH_2Cl -Konzentration, das andere Mal die N_2 -Menge feststellte, wobei er für die letztere stets kleinere Werte erhielt als es dem NH_2Cl -Gehalt entsprach. Er führte dies, wie in der Einleitung erwähnt, auf eine Abweichung von der Hauptreaktion zurück, die durch Umlagerung und Verseifung des NH_2Cl zu folgenden Nebenprodukten führt:



Die Bildung von $(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2$ erfolgt nicht quantitativ, sondern statt dessen entsteht $(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ wobei das Stickoxydul im Wasser gelöst bleibt und am N_2 -Wert fehlt.

Die von uns festgestellte Erhöhung der N_2O -Ausbeute durch zugefügtes Nitrit kann mit den BODENSTEIN-Reaktionen nicht zusammenhängen. Eine gelegentliche Beobachtung zeigt, dass der Annahme, Chloramin und Nitrit könnten miteinander zu untersalpetriger Säure und Nitramid abreagieren, eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommt. Bekanntlich zersetzt sich Nitramid in alkalischer Lösung rasch zu Wasser und Stickoxydul, während die untersalpetrige Säure im alkalischen Medium stabiler ist und sich nur allmählich zersetzt. Diesen Tatsachen wird die N_2O -Bildung während der Ammoniakoxydation insofern gerecht, als sie einerseits schon zu Beginn einsetzt, aber nicht mit ihr aufhört. Wird nämlich der abreagierten Flüssigkeit das gelöste N_2O durch wiederholtes Kochen im Vacuum entzogen und dann sich selbst überlassen, so entwickelt sie im Verlauf der nächsten Tage noch zusätzliches N_2O und N_2 . KOLTHOFF und LAUR (10) wiesen nach, dass der Fehler bei der massanalytischen Bestimmung von NH_3 mit NaOBr mit zunehmender NaOH -Konzentration des Hypobromits ansteigt und für den Fall, dass man mit n/1000 Lösungen arbeitet, Werte von 5-48 % erreichen kann. Auch dies spricht dafür, dass der fehlende Stickstoff als $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in Lösung bleibt, weil der Zerfall des Hyponitrit durch die starke Alkalität der Lösung verzögert wird.

Wir setzten in dieser Richtung nur zwei Reaktionen an, die übereinstimmende N_2O -Werte gaben, nur hielt die stärkere Lösung den grösseren Anteil zurück. (Tabelle 8). Die vorletzte Kolonne gibt die prozentuale N_2O -Menge an, (1 Mol NH_3 entspricht $\frac{1}{2}$ Mol N_2O), erhalten nach Beendigung der Oxydation. Um alles Gas aus der Lösung zu entfernen, wird sie öfter hintereinander evacuiert und erwärmt, bis die letzte Wiederholung keine Gase liefert. Die letzte Kolonne gibt die zusätzliche N_2O -Menge an, die am nächsten Tag aus der gleichen Lösung gewonnen wird.

Tabelle 8: 2 Oxydationen von je 0.1 Mol NH_4Cl mit NaOBr

No	Konzentr. OBr^I	Konzentr. OH^I	1. % N_2O	2. % N_2O	Σ (1 + 2)
50	0.4 n.	0.1 n.	1.3	1.9	3.3
51	0.4 n.	3.0 n.	0.7	2.6	3.2

Versuche, aus dem abreagierten Gemisch Hyponitrit zu isolieren, schlugen fehl.

Umsetzungen von Nitrit mit Monobromamin wurden nicht erzielt, weil dieses, wie erwähnt, in wässriger Lösung zu rasch zerfällt. Die aetherische Lösung blieb durch Zugabe von Nitrit unverändert.

Wir verfolgten nun die früher (Seite 10) durch No. 38 und 39 angeschnittene Frage, wieweit die örtlichen Konzentrationsverhältnisse die N_2O -Ausbeute beeinflussen. Zu diesem Zweck wird die NaOBr -Lösung vorgelegt und durch ein magnetisches Rührwerk für die Dauer der Reaktion heftig gerührt. Die zu oxydierenden Substanzen werden successive zugetropft. In dieser, der ursprünglichen gegenüber verkehrten Versuchsanordnung wurden vier Oxydationen verfolgt:

No. 79: 0.05 Mole NH_4Cl mit vorgelegter NaOBr (400 ccm)

Resultat: $4.2 \cdot 10^{-4}$ Mole N_2O oder 1.69 %

No. 80: 0.05 Mole NH_4Cl + 0.1 Mol NaNO_2 mit NaOBr

Resultat: $0.788 \cdot 10^{-2}$ Mole N_2O oder bezogen auf NH_4Cl : 15.75%

Bei diesen Oxydationen in verkehrter Anordnung wurde die Erfahrung gemacht, dass der Bruchteil N_2O , der nach beendeter Reaktion in der Lösung verbleibt und weder durch Erwärmen, noch im Vacuum aus der Lösung herausgeholt werden kann, sehr viel grösser ist, als dies bei der ursprünglichen Anordnung der Fall zu sein pflegte. Beispielsweise entstanden in Reaktion No. 80 auf Normalbedingungen umgerechnet total 176 ccm N_2O . Die Gewinnung dieser Menge verteilte sich folgendermassen:

1. Tag	32 ccm	das sind bezogen auf die Gesamtmenge	18.2 %
3. Tag	140 ccm	oder	79.5 %
4. Tag	3.2 ccm	oder	1.8 %
5. Tag	0.8 ccm	oder	0.5 %
	<u>176.0 ccm</u>		<u>100.0 %</u>

Die Lösung enthielt nach der Reaktion überschüssige Bromlauge.

No. 81: 0.05 Mole $NaNO_2$ mit vorgelegter Lösung von
0.0527 Mole Chloramin

Resultat: $1.36 \cdot 10^{-2}$ Mole N_2O oder bezogen auf Nitrit: 27.2 %

No. 82: 0.05 Mole NH_4Cl mit vorgelegter Lösung von
0.054 Mole Chloramin

Messungen konnten bei dieser Reaktion nicht gemacht werden, weil der Inhalt der CO_2 -Kühlfalle explodierte und einen Teil der Apparatur zertrümmerte.

Das Ergebnis No. 81 ist wenig deutlich. Die ganze Reaktion dauert immerhin 20 - 30 Minuten, die vorgelegte Chloraminlösung erwärmt sich auf etwa $35^\circ C$ und es bleibt unserer Kontrolle entzogen, welcher Bruchteil sich selbst zersetzt. Aber auch das Resultat aus No. 80 bringt nichts grundsätzlich Neues, ausser vielleicht, dass hier ein überdurchschnittlich grosser Anteil der N_2O -Ausbeute erst lange nach der Reaktion freigegeben wird. Es liegt dies wahrscheinlich daran, dass die Lösung schon zu Beginn der Reaktion sehr stark alkalisch ist und den raschen Zerfall des Hyponitrits verhindert. Immerhin werden unsere Hypothesen, die N_2O -Bildungen gingen über Hyponitrit und Nitramid, durch die meisten Umsetzungen gestützt, wenn auch noch verschiedene Fragen offen bleiben. Besonders unbefriedigend haben wir es empfunden, dass es nicht gelingen wollte, eine Reaktion Nitrit mit NH_4Cl oder NH_2Cl unter Bedingungen anzusetzen, die eine quantitative N_2O -Ausbeute ergeben hätte.

Eine formelmässig sehr übersichtliche Reaktion findet sich in einer Arbeit von MARLIES und LA MER beschrieben (11). Sie berichten von einem Versuch, aus NH_2Cl und $AgNO_2$ Nitramid darzustellen. Dabei trat aber eine Explosion ein. Wir haben diese Umsetzung in drei aufeinanderfolgenden Versuchen mit wachsenden Mengen Chloramin durchzuführen versucht. Die wässrigen Lösungen der Ausgangsstoffe wurden jedes für sich auf minus $70^\circ C$ gekühlt, in einen gemeinsamen, weiten Kolben getan und allmählich zum Auftauen gebracht. Da wir dabei viel Vorsicht walten liessen, war, bevor das Gemisch eine reaktionsfähige Temperatur erreichte, das Chloramin zersetzt.

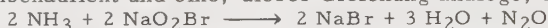
Der bisher verfolgte Weg beabsichtigte, den Reaktionsmechanismus aus den Endprodukten zu erschliessen und schien an Ergebnissen erschöpft zu sein. Es schien uns daher nötig, die gesuchten Zwischenprodukte selbst zu isolieren, indem wir sie, soweit sie gasförmig sind, aus der noch nicht abreagierten Lösung herausziehen. Vorher jedoch soll über eine Versuchsreihe berichtet werden, die mit den übrigen dieser Arbeit nichts gemeinsames hat und darum für sich behandelt werden muss.

IV. DER EINFLUSS DES BrO_2 AUF DIE N_2O -BILDUNG

Die nachfolgende Versuchsreihe wurde durch eine Arbeit von E. ZINTL und G. RIENÄCKER angeregt (12). Sie wiesen auf indirekte Art die Existenz eines flüchtigen Bromoxyds im Natriumhypobromit nach. Sie bestimmten nämlich den Oxydationswert einer bromidfreien NaOBr -Lösung durch Titration mit 0.1 n. Na-Arsenit und, nach Reduktion mit Sulfit, argentometrisch das Gesamtbrom. Meistens lieferte die erste Bestimmung den höheren Wert, weil Hypobromit noch 2 - 3 % BrO_2 enthielt. Unsere Versuchsreihe sollte nun Aufschluss darüber geben, ob für die Entstehung des N_2O etwa das NaBrO_2 verantwortlich sein könnte. Die Stickstoff liefernde Reaktion wird durch die Bruttogleichung



veranschaulicht und eine, dieser Gleichung analoge, nämlich



wäre zu beweisen.

Da unser Hypobromit von vornherein die Hälfte des verbrauchten Broms als Bromid enthielt, wurde dieses in einer separaten Titration nach KRETSCHMAR bestimmt (13). Diese Bestimmung erfolgte alle 2 Tage. Zugleich wurde die Hypobromitlösung auf ihren Oxydationswert und den Gehalt an Gesamtbrom bestimmt. Die Differenz gibt den BrO_2 -Wert. Anschliessend an die Analyse wurden mit diesem Hypobromit 0.05 Mole NH_4Cl oxydiert. Die erhaltene N_2O -Werte sind mit den gleichzeitig erhaltenen BrO_2 -Werten in Parallele gesetzt.

Tabelle 11

2 ccm NaOBr benötigen als:

	NaOBr ccm As_2O_3	NaBrO_3 o. ln.	Ges. Br_2 AgNO_3 o. ln.	Oxydation mit NaOBr gibt: $\% \text{BrO}_2$	$\% \text{N}_2\text{O}$
1. Tag	13.71	14.34	13.90	3.2	2.80
3. Tag	13.34	14.10	13.90	1.5	2.50
5. Tag	13.30	14.17	13.90	2.0	2.82
7. Tag	11.60	13.82	13.90	0.6	2.80

Die Konstanz der N_2O -Werte bei abnehmendem BrO_2 -Gehalt der Bromlauge zeigen, dass der oben vermutete Zusammenhang nicht vorliegt.

V. DIE ISOLIERUNG EINES ZWISCHENPRODUKTES

Als Erstes werden zwei Oxydationen derart angesetzt, dass nach beendeter Reaktion das eine Mal etwa 20 % Bromlauge, das andere Mal ca. 20 % Ammoniumsulfat im Reaktionsgefäss unzersetzt bleiben. Aus diesen beiden Lösungen, zur Kontrolle auch aus Hypobromit allein werden je etwa 70 ccm Destillat abdestilliert. Das Destillat ist in allen drei Fällen nur Wasser. Damit eine allfällige flüchtige Zwischenverbindung die Möglichkeit hat, unmittelbar nach ihrem Entstehen zu entweichen, wird die Destillation, im Vacuum zweier Wasserstrahl-Pumpen gleichzeitig mit der Oxydation eingeleitet. Das Destillat gibt mit saurer AgNO_3 -Lösung einen gelblichen Niederschlag von Halogensilber. Ausserdem scheidet es aus saurer Jodlösung Jod aus, dessen Thiosulfatverbrauch - 0.01 normal - allerdings gering ist. Um ein konzentriertes Destillat

zu erhalten, verwenden wir festes Ammoniumsalz, statt wie bisher dessen wässrige Lösung und stellen das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad von 30 C. 2 ccm Destillat haben jetzt einen Thiosulfatverbrauch von 4.3 ccm. Trotz weiterer Versuche erhalten wir vorläufig keine grössere Konzentration.

Da wir unser Hypobromit mit handelsüblichem Brom darstellten, welches stets 0.5 - 1 % Chlor enthält, war der Verdacht gerechtfertigt, der oxydierende Stoff im Destillat könnte Chloramin sein. Die indirekte Analyse-Fällung der Halogenide mit salpetersaurer AgNO_3 -Lösung und Bestimmung der Halogenid- und Silberwerte mit je 2 ccm des Destillates gab folgende Resultate:

	Ag. Halogenid	Ag.	Halogenid	Chlor (berechnet)
1)	168 mgr	97.7 mgr	70.3 mgr	1.5 mgr = 2.1 %
	167 mgr	97.5 mgr	68.5 mgr	2.0 mgr = 3.0 %

Dem Oxydationswert der aufgewandten 2 ccm entsprechen aber nur 0.7 mgr Chlor, wenn es als Chloramin vorliegt. Tatsächlich war zu beobachten, dass in der Vorlage, die auf - 15 C gekühlt war, das erstarrte Gemisch kontinuierlich Gasblasen entwickelte. Unsere nächste Aufgabe war darum:

- 1) für unsere Bromlauge chemisch reines Brom herzustellen
- 2) die oxydierende Substanz konzentrierter zu erhalten und
- 3) zu prüfen, ob der Halogenwert des Destillates im unzersetzten Zustand mit dessen Oxydationswert übereinstimmte.

Reines Brom wurde nach einem Verfahren, das HÖNIGSCHMID (14) angegeben hat, hergestellt. Da diese Reaktionsfolge zeitraubend und umständlich ist, wurde der Ansatz nur für ca. 50 ccm reines Brom bemessen. Diese Menge genügt, im Zweifelsfalle festzustellen, ob die von uns untersuchten Effekte vom Brom oder vom Chlor im Handels-Brom herrühren.

Um eine grössere Konzentration des Destillates zu erreichen, wurde das Hypobromit sehr viel stärker gemacht als bisher. Die Effekte, die bei der Anwendung dieser starken Lösung auftraten haben unsere Aufmerksamkeit so gefesselt, dass wir unsere ursprüngliche Absicht zurückstellten. Die neuen Versuche hängen mit den bisherigen wohl zusammen, doch rechtfertigen die weiteren Beobachtungen eine gesonderte Behandlung in einem neuen Abschnitt.

B. ÜBER EIN FLÜCHTIGES BROMAMIN

1) DIE ISOLIERUNG VON NATRIUMHYPONITRIT

Die konzentrierte Hypobromitlösung wurde hergestellt durch Lösen von 200 gr. NaOH in 300 ccm H₂O, in die Hälfte dieser Lösung wird unter Eiskühlung und heftigem Rühren 60 ccm Brom eingetropft dann mit dem Rest der Natronlauge vereinigt. Die Lösung wird 2-3 Tage bei 0 C aufgehoben, hernach vom ausgefallenen NaBr-Niederschlag abfiltriert.

Oxydiert wurde mit diesem Hypobromit zuerst eine konzentrierte, mit Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat gesättigte NH₃-Lösung. (Für weitere Versuche wurde nur reines, trockenes Ammoniumsulfat, ohne Nitrat verwendet). Gleichzeitig wurde die Vacuumdestillation mit 2 Wasserstrahlpumpen aufrecht erhalten. Die Gase strichen durch 2 Kühlfallen, die erste mit Eiskochsalz, die zweite mit flüssiger Luft gekühlt. In der ersten Falle konnte nach Beendigung der Reaktion Nitrit und Hyponitrit nachgewiesen werden. Hyponitrit gibt mit Kaliumperjodat und Resorcin in saurer Lösung eine kirschrote, in alkalischer Lösung eine grüngelbe Farbreaktion. In der zweiten Falle schied sich eine tief dunkelrote Substanz ab.

Dieser Versuch wurde unter Weglassen von Nitrat wiederholt. Der Inhalt der ersten Kühlfalle erwies sich auch jetzt halogenfrei. Das Silbersalz, bei pH = 8 gefällt, wurde über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Hernach wurde das Halogenid mit Zn und H₂SO₄ reduziert und die Masse des erhaltenen Silbers bestimmt. Das theoretische Verhältnis Silbersalz zu Silber für Nitrit und Hyponitrit, den Relationen unserer Bestimmung gegenübergestellt, zeigt Tabelle 10.

Theoretisch		Bestimmung:	
AgNO ₂ : Ag	Ag ₂ N ₂ O ₂ : Ag	Agsalz : Ag	
100 : 70	100 : 78.5	1) 100 : 79.9	
		2) 100 : 80.7	

Es sei jedoch hier schon vorweggenommen, dass bei den folgenden analogen Oxydationen die erste Kühlfalle häufig keinen eindeutigen Inhalt aufwies. Es fand sich zuweilen Bromid vor, dann war die Isolierung von Hyponitrit nicht möglich, wohl aber die positive Farbreaktion. Oder sie enthielt sehr viel Nitrit mit nur wenig Hyponitrit gemischt. Diese Verhältnisse wurden nicht weiter verfolgt. Es konnte im Verlauf späterer Arbeiten, die dem roten Körper aus der zweiten Falle und seiner Isolierung galten, eine gewisse Aufklärung erhalten werden, warum der Inhalt der 1. Falle so uneinheitlich war. In gewissen Fällen, wenn es die Anordnung der Apparatur erlaubte, lag ein Vernebelungseffekt vor, mitgerissene Spritzer aus dem Reaktionsgefäß. Bei Anordnungen, die dies sicher ausschlossen, war es der rote Körper, der es verursacht hatte und zwar am ehesten wenn die 1. Falle klein dimensioniert und die Gase, die von den Pumpen sehr rasch durchgesaugt wurden, durch die Fallenwand behindert waren. Eindrücklich wurde dies gemacht anlässlich eines Versuches, dessen Bedingungen ungünstig (für die Bildung des roten Körpers) lagen, und kurz nach Beginn der Oxydation die 1. Falle sich rasch mit Destillat füllte. Die ab-

gesaugten Gase mussten diesen nur wenig erstarrten Brei passieren. In der Falle fand sich hinterher eine aussergewöhnliche Bromidmenge.

2) GEWINNUNG UND EIGENSCHAFTEN DES ROTEN KÖRPERS

Wie erwähnt, fanden wir bei allen Oxydationen mit dem konzentrierten Hypobromit, in der zweiten, mit fl. Luft gekühlten Falle neben viel festem NH_3 einen tief dunkelroten Körper. Um grössere Mengen zu erhalten, verzichteten wir auf weitere Untersuchungen des l. Falleninhaltes, um eine günstigere Versuchsanordnung zu erzielen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden weiterhin durch die zwei Wasserstrahlpumpen angesaugt, passieren jedoch vor der Kühlfalle eine aufsteigende mit KOH gefüllte Absorptionssäule. Im Verlauf der Oxydation scheidet sich bei der Temperatur der flüssigen Luft in der sehr geräumigen Falle der rote Körper ab.

Wir liessen dann die Temperatur der Falle von -190 allmählich auf -80 C steigen, wobei die Farbe des Körpers nach und nach schwarzrot, dann hellrot wird und unweit des NH_3 -Schmelzpunktes ist der Körper rasch entfärbt. Wird sie, bei -80 C einige Tage aufgehoben, erneut in flüssige Luft getaucht, so wird der Körper regeneriert und wieder tiefrot.

Beim Versuch, den Körper zu isolieren, wurde NH_3 bei -80 C abdestilliert, so trat in einem gewissen Zeitpunkt eine äusserlich erst dann wahrgenommene Aenderung ein, wenn die Falle erneut in fl. Luft getaucht wurde. Es blieb der Inhalt farblos, ohne dass er sich zersetzt hätte. Das kann bewiesen werden, indem man etwas NH_3 in die Falle zurückkondensiert, worauf die rote Farbe augenblicklich erscheint. In diesem NH_3 -armen Zustand ist bei -80 C der rote Körper in einigen Minuten zersetzt. Allerdings verläuft die Zersetzung derart, dass zu einem kleinen Teil wieder die Ausgangsprodukte entstehen. Dies lässt sich leicht kenntlich machen, indem NH_3 abdestilliert wird, bis man die rote Farbe des Körpers beim Eintauchen in fl. Luft nicht erhält, und die nun farblose Substanz auftauen lässt. Ist dann die eintretende Zersetzung, durch Blasenbildung und fortgeschleuderte Teilchen angezeigt, nicht zu weit fortgeschritten und schiebt man das Dewargefäss mit der fl. Luft rasch über die Falle, so erhält man eine viel geringere Menge des roten Körpers wieder zurück. Zur Kontrolle vergewisserten wir uns, dass bei Verwendung eines mit reinem Brom hergestellten Hypobromits die gleichen Effekte eintreten. Dagegen entsteht der rote Körper nicht, wenn der NaOBr-Lg auch nur wenig Natriumhypochlorit beigemischt wurde, im Verhältnis 1 : 7.

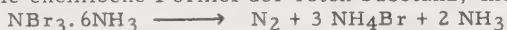
In der Literatur fanden wir derartige rote Substanzen beschrieben in den Arbeiten von SCHWARZ und GIEHSE (15): "Das Nitrosamin" und von SCHMEISSER (16): "Ueber Bromstickstoff". Ausserdem noch in der Fussnote zu einer Arbeit von BIRKENBACH und LIENHARD (17).

Das Nitrosamin, NH_2NO , scheidet aus unseren Betrachtungen aus, da es aus NH_3 und NO, resp. N_2O_3 entsteht und sich zu NH_4NO_3 zersetzt. Wir haben mehrere Male auf eine Anwesenheit von NO geprüft, ohne auch nur Spuren davon zu finden, und auch der feste Rückstand nach der Zersetzung enthielt kein Nitrat.

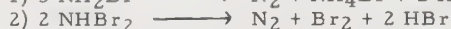
Dagegen stellten wir fest, dass der von SCHMEISSER dargestellte und beschriebene Bromstickstoff mit unserem roten Körper wahrscheinlich identisch ist. SCHMEISSER hat den Bromstickstoff oder vielmehr eine Verbindung gewonnen, die er als ein Ammoniakat des Bromstickstoffs, $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, an-

spricht, indem er mit Br_2 beladenen Stickstoff und NH_3 im grossen Ueber-
schuss bei Temperaturen zwischen 100 - 200 C miteinander zur Reaktion
brachte. In einer, dem Reaktionsraum angeschlossener und mit fl. Luft ge-
kühlter Falle schied sich während der Reaktion neben NH_3 ein dunkelroter
Körper ab. Seine Eigenschaften sind qualitativ die gleichen, wie wir sie wahr-
genommen hatten.

SCHMEISSER führt weiterhin aus, dass das Verhältnis der verbrauchten
Ausgangsstoffe $\text{Br}_2 : \text{NH}_3$ wie 1 : 9, das der Zersetzungsprodukte $\text{N}_2 : \text{NH}_4\text{Br} :$
 NH_3 wie 1 : 3 : 2 sich verhielten. Diese zweite Beziehung sei ausschlaggebend
für die chemische Formel der roten Substanz, indem nur die Zerfallsgleichung:



ihrem Zahlenverhältnis entspricht, während die Zerfallsgleichungen der drei
Bromamine:



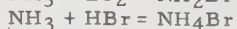
zu anderen Reaktionsprodukten, die Ammoniakate des Mono- und Di-bromamins
zu anderen Verhältniszahlen führen. Weder bei Normaldruck noch bei Tempera-
turen unter -60 C findet eine Bildung von $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ statt.

Um uns von der Identität beider Stoffe zu überzeugen, haben wir Brom und
Ammoniak unter den angeführten Bedingungen miteinander zur Reaktion gebracht:

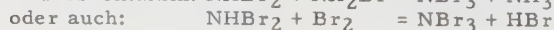
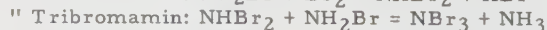
1) Wir liessen Tropfen aus flüssigem Brom auf festes NH_3 auffallen bei
Normaldruck und einer Temperatur knapp unter dem NH_3 -Schmelzpunkt.

2) Gasförmiges Brom wurde bei einer Temperatur von -85 C auf festes
 NH_3 kondensiert.

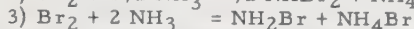
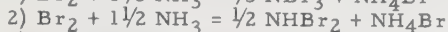
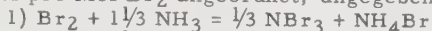
3) In eine aetherische Bromlösung wurde O, -60 und -100 C NH_3 einge-
leitet, resp. im letzten Fall, kondensiert. In allen Versuchen erhielten wir
nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf die Temperatur der fl. Luft
grosse Mengen eines roten Körpers, der die gleichen qualitativen Eigenschaf-
ten aufwies, wie der aus NH_3 mit Hypobromit dargestellte und als Ammoniakat
des Tribromamins identifizierte rote Körper. Auch hier konnten wir wahrneh-
men, dass beim Zerfall teilweise wieder die Ausgangsstoffe, jedenfalls Brom,
gebildet werden. In Anbetracht dessen, dass SCHMEISSER eine Bildung bei
Normaldruck oder unter -60 C verneint, wurden diese Reaktionen wiederholt.
Dabei mussten wir die Erfahrung machen, dass eine Reaktion von NH_3 und
 Br_2 , unabhängig davon, welche stöchiometrische Verhältnisse gewählt werden,
nach dem Einfrieren des Reaktionsgemisches mit fl. Luft zu einem roten Kör-
per führt. Z. B. wurde in eine Lösung von Brom in Aethylaether bei 0 C die
stöchiometrisch erforderliche Menge NH_3 als Gas, plus einem vorgeschriebenen
50%igen Ueberschuss eingeleitet, die für die quantitative Bildung von Monobro-
min nötig sind. Die betreffenden Mengenverhältnisse wurden von MOLDEN-
HAUER und BURGER (8) angegeben, und entsprechen der quantitativen Ausbeu-
te. Sie gaben auch die Bildungsgleichungen an: $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 = \text{NH}_2\text{Br} + \text{HBr}$



Für das zweifach substituierte Bromamin gibt COLEMAN (18) die Dar-
stellungsbedingungen und die Gleichung für den Bruttovorgang an. Für die Teil-
reaktionen gelten - jedenfalls für die Darstellung in aetherischer Bromlösung -
die gleichen, die BODENSTEIN für die analogen Chlorsubstitutionsprodukte
ansetzt:



Die Gleichungen für die Bruttovorgänge werden, nach steigendem NH_3 -Bedarf pro Mol Br_2 angeordnet, angegeben:



Dazu ergänzend möge die Darstellung von Dibromamin gestreift werden, wie sie von COLEMAN (18) durchgeführt und angegeben wird. Bei den Temperaturen 0 und -50 C wird jeweils in die aetherische Bromlösung die nach der Bruttogleichung 2) erforderliche NH_3 -Menge eingeleitet. Als Beweis dafür, dass tatsächlich NHBr_2 und nicht ein Gemisch aus Monobromamin und Brom vorliegt, wird die NH_3 -Zufuhr fortgesetzt. Läge ein Gemisch vor, müsste das nun durch Bildung von Ammoniumbromid das ausfällt, zu erkennen sein. Demgegenüber geht aus der Darstellungsmethode für Monobromamin unmissverständlich hervor, dass pro Mol Br_2 2 Mole NH_3 in die Aetherlösung eingeleitet werden. Die Frage bleibt offen, wie die Lösung zu einem Zeitpunkt beschaffen war, in welchem gerade $1\frac{1}{2}$ Mole NH_3 eingeleitet waren, da ja hier Zuführung des restlichen halben Mols zu einem anderen Endprodukt führt, als im Falle des Dibromamins. Ist aetherische Bromlösung das Reaktionsmilieu, so wird nach $\text{NH}_3 + \text{Br}_2 = \text{NH}_2\text{Br} + \text{HBr}$ zuerst NH_2Br entstehen. In dieser Br_2 -Konzentration reagiert NH_2Br zu NHBr_2 und NBr_3 , und erst diese dritte Stufe wird - wenn die stöchiometrische Gleichung 1) befriedigt ist - stabil sein. In der Fortsetzung der NH_3 -Zufuhr werden die Bedingungen zunächst für die Gleichung 2), schliesslich für die Gleichung 3) erreicht werden. Unter den Halogenaminen ist das dreifach substituierte am stabilsten. Die Stabilität hängt von der NH_3 -Konzentration ab, und solange diese klein ist, muss die Reaktion: $3 \text{NH}_2\text{Br} \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{NBr}_3$ bevorzugt werden, weil sie Ammoniak zurückbildet.

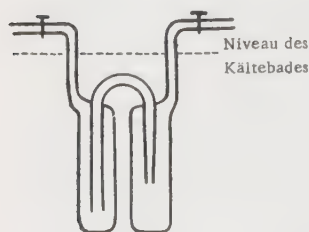
Sind diese Ueberlegungen richtig, so wären sie geeignet, die eingangs beschriebene Beobachtung zu deuten; nämlich, dass quantitativ gebildetes Monobromamin in einer Lösung von Aethylaether einen roten Körper bildet, wenn man die Lösung mit fl. Luft zum Erstarren bringt. Es muss noch erwähnt werden, dass die Darstellungsmethoden aller Halogenamine einen grossen, über das stöchiometrische hinausgehenden NH_3 -Ueberschuss vorschreiben. Es könnte nun sein, dass in dem Mass, in dem der überschüssige Ammoniak in der Aetherlösung bei sinkender Temperatur einfriert, und dem Monobromamin nicht mehr genügt, dieses durch Abspaltung von NH_3 sich zu Tribromamin wandelt. Bei einer der vielen Wiederholungen des Einfrierens konnten wir die Beobachtung machen, dass eine sehr rasch vorgenommene Abkühlung der aetherischen Monobromaminlösung, wenn man das Dewar-Gefäss mit fl. Luft abrupt über die Kühlfalle schiebt, (was man gewöhnlich zu tun vermeidet), der Inhalt der Falle manchmal farblos blieb. Wurde dann die Lösung aufgetaut und erneut in üblicher Art eingefroren, so zeigte sich der rote Körper wieder. Das Nämliche konnten wir wenige Male an einer Lösung der roten Substanz selbst beobachten, wenn wir sie (um fl. Luft zu sparen) einige Tage bei -80 C aufhoben. Die bei dieser Temperatur farblose Lösung blieb dies weiterhin, wenn wir sie auf eben beschriebene Art zum Erstarren brachten. Der rote Körper war aber nicht etwa definitiv zersetzt, sondern kam nach dem Auftauen und langsamen Abkühlen wieder zum Vorschein. Aus diesen Effekten könnte man schliessen, dass der Uebergang der farblosen aetherischen Monobromaminlösung zum erstarrten roten Körper eine Umlagerung von Monobromamin zum Tribromamin kennzeichnet.

Um Aufschluss über die angeschnittenen Fragen zu erhalten, hatten wir

die Absicht, Bildungs- und Zerfallsgleichungen der drei Bromamine zu überprüfen. Als Lösungsmittel war Dimethylaether vorgesehen, der bis -142°C flüssig bleibt und noch bei Temperaturen abdestilliert werden kann, bei welchen die Bromamine auch ohne Lösungsmittel noch stabil sein sollten.

Nach den stöchiometrischen Ansätzen sollte jedes Bromamin dargestellt werden durch Einleiten der entsprechenden Menge Ammoniak in die aetherische Bromlösung. Nach erfolgter Umsetzung wird Ammoniumbromid von der Lösung getrennt, das Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen -95 und -100°C abdestilliert und der so isolierte Stoff zersetzt. Wenn es gelingt, während des ganzen Reaktionsverlaufes spontane Zersetzungen zu vermeiden, so erhält man sowohl für die Bildungsreaktion - aus der Menge des abgetrennten NH_4Br - wie auch für die Zerfallsgleichung - durch Analyse der Zersetzungsprodukte - getrennte experimentelle Daten. Ziemlich schwierig und umständlich erwies sich in der Folge das nach getätigtem Umsatz im Aether ausfallende NH_4Br bei Ausschluss von Feuchtigkeit und einer Temperatur von -100°C von der übrigen Lösung zu isolieren.

Als Erstes probierten wir ein Verfahren aus, das COLEMAN (18) beschrieben hat. Die Lösung des Bromamins wird dabei, wie aus der Skizze ersichtlich ist, mit Stickstoff in eine Nachbarfalle gedrückt, und NH_4Br bleibt durch eigene Schwere zurück. Eventuell mitgerissene Teilchen werden im



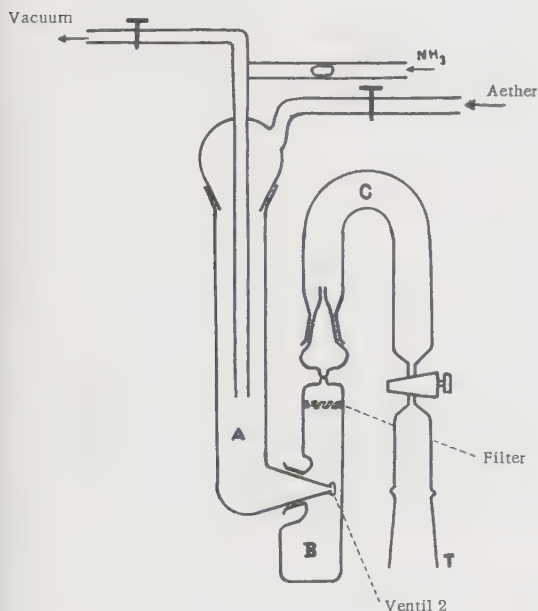
aufsteigenden Ast des Verbindungsrohres zurückgehalten. Die Doppelfalle steht in einem Kältebad bei -100°C , das auch den oberen Verbindungsbogen bedecken muss. Es zeigte sich aber bei der Ausführung des Versuches, dass die Lösung sich nicht quantitativ aus der Reaktionsfalle herausdrücken lässt. (Dies war bei der Reaktion, die COLEMAN durchgeführt hat, auch gar nicht beabsichtigt).

Da die Durchführung der Versuchsreihe nicht möglich war, sollte der nächste - letzte - Versuch, der anschließend skizziert wird, das Funktionieren einer anderen Trennmethode erproben. Zur Darstellung

gelangte Monobromamin. In ein dünnwandiges Kügelchen mit Kapillare von bekanntem Gewicht wurde chemisch reines Brom durch Ansaugen eingefüllt und nach dem Abschmelzen der Kapillare die Einwaage bestimmt. Der wiederholt getrocknete Ammoniak wurde aus einem Vorratskolben in eine Ampulle von bekanntem Volumen abgefüllt und die erforderliche Menge durch den Druck eingestellt. Die dann abgeschmolzene Ampulle mündet, durch ein Zerschlagsventil verschlossen, ins Reaktionsgefäß. Dort wird das Kügelchen mit Brom untergebracht und im Hochvacuum bei der Temperatur der flüssigen Luft zerschlagen. Das vorangegangene Einfrieren verhindert die sonst eintretenden Bromverluste am Vacuumfett der Schiffe, wenn das Bromkügelchen zerschlagen wird. Nachdem zuerst Aether, dann Ammoniak eingeleitet und die Umsetzung erfolgt war, überzeugten wir uns, dass auch diese Monobromaminlösung mit fl. Luft zum roten Körper erstarrt.

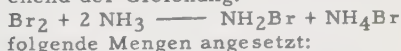
Nun wird ein Kältebad von -100°C hergestellt und über die Fallen gebracht. Dann wird das Ventil 2 zerschlagen, die Aetherlösung mit N_2 in die B-Falle gedrückt, wobei NH_4Br mit der Lösung mitgeschwemmt wird. Mit je 5 ccm Aether wird die Reaktionsfalle noch zweimal nachgespült. Bevor der Aether filtriert werden kann, müssen die drei zusammenhängenden Fallen (Skizze 3) bei geschlossenen Hähnen von der übrigen Apparatur genommen werden. Jetzt

werden sie aus dem Kältebad von -100°C herausgehoben, umgedreht und mit der C-Falle voran wieder ins Kältebad getaucht. Der obere Flüssigkeitsspiegel der Kältelösung ist so bemessen, dass die Aetherlösung, die durch den eingeschmolzenen Pyrex-Filter (No. 4) hinabläuft, nirgends mit Glas in Berührung kommt das wärmer wäre als es die Temperatur des Kältebades ist. Ist das gesamte Filtrat in die C-Falle gelangt, so kann diese an der Abschmelzstelle von den beiden anderen getrennt und mit dem Schlift T erneut an die Vacuumapparatur angeschlossen werden. Die Destillation des Dimethyläthers bei einer Temperatur zwischen -98 und -100°C kann jetzt einsetzen und wird einige Stunden in Anspruch nehmen, da der Sättigungsdruck hier zwischen 6-8 mm Hg liegt. Der Aetherdampf passiert eine Falle, die mit wenig verdünnter Schwefelsäure beschickt ist. Hier wird der Ammoniak festgehalten und die Menge durch Zurücktitrieren der Schwefelsäure bestimmt.



Die vom Ammoniumbromid getrennte Aetherlösung in der C-Falle war, mit fl. Luft ausgefroren, von einem prachtvollen dunklen Rot und blieb während der Destillation ohne jede Trübung; das Bromamin war also noch unzersetzt. Gegen Ende der Destillation bedeckte sich die Fallenwand mit dem Schwinden der letzten Lösungsmittelteilchen laufend mit winzigen hellroten Kristallen, die bei dieser Temperatur, solange wir sie beobachten konnten, unzersetzt blieben.

Für diese Darstellung von Monobromamin waren entsprechend der Gleichung:



0.325 Millimol Br_2 und 0.56 (+ 50 % Ueberschuss) Millimol NH_3 ergeben theoretisch 0.325 Millimole NH_4Br = 31.8 mgr. Dagegen gab die Analyse 26.6 ccm 0.01 n. NaOH , dies entspricht 25.5 mgr NH_4Br . Es fehlen demnach knapp 20 % der theoretisch zu erwartenden Menge. Ueber deren Verbleib kann nur eine Vollanalyse, die nicht durchgeführt wurde, Auskunft geben.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) M. BODENSTEIN, Monochloramin und Hydrazin. Zeitschr.f.phys.
Chem. (A) 139, 397 (1928)
- (2) K. CLUSIUS, Helv.Chim.Acta 33, 2144 (1950)
- (3) F.P. TREADWELL, Lehrb.d.analyt.Chemie 724 Leipzig-Wien (1923)
- (4) GMELIN's Handb.d.anorg.Chemie Bd.3, Stickstoff S.511 (1935)
Vlg. Chemie
- (5) GMELIN's Handb.d.anorg.Chemie Bd.12, Ammonium S.572 (1936)
Vlg. Chemie
- (6) GMELIN's Handb.d.anorg.Chemie Bd.12, Ammonium S.571 (1936)
Vlg. Chemie
- (7) F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig u. Berlin 1924
- (8) W. MOLDENAUER, M. BURGER, Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 62,
1615 (1929)
- (9) W. MARCKWALD, M. WILLE, Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 56, 1319
(1923)
- (10) M. KOLTHOFF, A. LAUR, Zeitschr.f.analyt.Chem. 73, 178 (1928)
- (11) CH.A. MARLIES, V.K. LA MER, Am. Soc., 57, 1812 (1935)
- (12) E. ZINTL, G. RIENÄCKER, Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 63, 1098
(1930)
- (13) H. KRETSCHMAR, Zeitschr.d.Elektrochem. 10, 790 (1904)
- (14) O. HÖNIGSCHMIED, Zeitschr.f.anorg.Chem. 194, 294 (1930)
- (15) R. SCHWARZ, H. GIEHSE, Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 67, 1108
(1934)
- (16) M. SCHMEISSER, Ueber Bromstickstoff, Z.f.anorg.Chem. 246, 284
(1941)
- (17) L. BIRKENBACH, M. LIENHARD, Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 62,
2265 (1929)
- (18) G.H. COLEMAN, J.Am.Chem.Soc., 56, 965 (1934)

CURRICULUM VITAE

Name: Georg Rechnitz

Heimat und Staats-
angehörigkeit: Bad Tatzmannsdorf, Oesterreich.

Datum und Ort
der Geburt: Budapest, Ungarn. 19.2.1915.

Vorbildung: 1925-33 Realgymnasium Oberschützen
Oesterreich. Maturaabschluss. 1933-38
Medizinstudium an der Universität Wien.
1938 abgebrochen.
1945-52 Chemiestudium an der Universi-
tät Zürich.

Die Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Klaus Clusius, Vorstand des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich.

Verzeichnis der Dozenten, deren Vorlesungen resp. Uebungen an der Universität Zürich ich besucht habe:

Prof. R. Fueter; Prof. Ed. Meyer; Prof. P. Karrer; Prof. K. Clusius; Prof. G. Schwarzenbach; Prof. v. Halban; Prof. P. Niggli; Prof. P. Burri; Prof. R. Wizinger; Prof. R. Schlaginhaufen; Prof. E. Abderhalden; Prof. W.R. Hess; Prof. Monnier; Prof. H. Schmid; P.D. Dr. Wieland.

